



#4
4402

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of : Confirmation No. 7447

Hisashi ISAKA et al. : Docket No. 2002-0217A

Serial No. 10/067,369 : Group Art Unit 1762

Filed February 7, 2002 :
CURING COMPOSITION : **THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975.**

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2001-31763, filed February 8, 2001, Japanese Patent Application No. 2001-53204, filed February 27, 2001 and Japanese Patent Application No. 2001-66440, filed March 9, 2001, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Hisashi ISAKA et al.

By Matthew Jacob
Matthew Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/pjm
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
March 28, 2002

RECEIVED
APR 01 2002
TC 1700

10/067-367
2-7-2002
Group 1762



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月 8日

出願番号

Application Number:

特願2001-031763

[ST.10/C]:

[JP2001-031763]

出願人

Applicant(s):

関西ペイント株式会社

RECEIVED

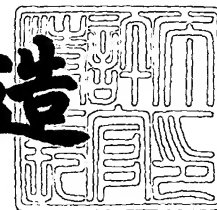
APR 01 2002

TC 1700

2002年 3月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3012020

【書類名】 特許願

【整理番号】 10306

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D163/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

 【氏名】 井坂 尚志

【特許出願人】

 【識別番号】 000001409

 【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

 【代表者】 白岩 保

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 000550

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化塗膜形成法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 1 分子中に少なくとも 2 個の重合性環状エーテル構造を有する化合物 (a-1) 及び必要に応じて、1 分子中に 1 個の重合性環状構造を有する化合物 (a-2) からなる重合性環状構造含有成分 100 重量部に基づいて、

(B) 金属トリフラート 0.01~2 重量部を含有し、かつ該重合性環状構造含有成分 (A) は、重合性環状構造当量 (分子量/1 分子中の重合性環状構造数) が平均して 100~1000 の範囲内にある硬化性組成物を、未硬化の熱硬化性着色層の上に塗装した後焼き付けることを特徴とする硬化塗膜の形成法。

【請求項 2】 金属トリフラート (B) における金属が、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド系金属、アクチノイド系金属、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の硬化塗膜の形成法。

【請求項 3】 着色層が水性塗料を塗布してなるものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の硬化塗膜の形成法。

【請求項 4】 着色層が自動車車体上に形成されてなるものであることを特徴とする請求項 1~3 のいずれか一項に記載の硬化塗膜の形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬度、仕上がり性などの特性に優れた硬化塗膜を形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその課題】

従来、エポキシ基含有樹脂とカチオン重合触媒を含有する硬化性組成物が知られており、例えば、特開平 10-158580 号公報には、特定のエポキシ基含有樹脂と熱潜在性カチオン重合触媒を含有する塗料組成物が開示されている。し

かしながら、この組成物は、湿度の影響を受けやすく塗装環境や塗装工程が大きく制約されるといった問題があった。

【0003】

また、ルイス酸やオニウム塩を開始剤として用いて、エポキシ化合物に代表される環状エーテル類を容器中で開環重合してポリエーテルを合成する方法が知られている。このポリエーテル合成分野において各種開始剤が研究されており、例えば、特開平8-502531号公報には、環状エーテル類をルイス酸である金属トリフラートを用いて重合させてポリエーテルを合成する方法が開示されている。

【0004】

さらに、米国特許第3,842,019号およびPolymer, Vol. 41, 8465-8474, 2000には多官能エポキシ化合物と金属トリフラートの組み合わせで硬化物が得られることが記されている。

【0005】

本発明の目的は、作業工程が短縮できるウエットオンウエット塗装工程において、塗装環境、塗装条件の影響を受けにくく、重合触媒を多く使用しないでも比較的低い硬化温度で硬化性に優れ、硬度や仕上がり性に優れた硬化塗膜を得ることができる塗膜形成法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、ルイス酸である特定の金属トリフラートを重合性環状構造含有成分のカチオン重合触媒として使用して未硬化の着色塗膜層の上へ塗装することにより、良好な硬度や仕上がり性を有する硬化塗膜を形成することができることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、(A) 1分子中に少なくとも2個の重合性環状エーテル構造を有する化合物(a-1)及び必要に応じて、1分子中に1個の重合性環状構造を有する化合物(a-2)からなる重合性環状構造含有成分100重量部に

基づいて、

(B) 金属トリフラート 0.01～2 重量部
 を含有し、かつ該重合性環状構造含有成分 (A) は、重合性環状構造当量 (分子量 / 1 分子中の重合性環状構造数) が平均して 100～1000 の範囲内にある硬化性組成物を、未硬化の熱硬化性着色層の上に塗装した後焼き付けることを特徴とする硬化塗膜の形成法を特徴とする硬化塗膜の形成法を提供するものである。

【0008】

以下に、本発明の硬化塗膜形成法について詳細に説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】

まず、本発明方法に用いられる硬化性組成物について詳細に説明する。

本発明における硬化性組成物は、下記の重合性環状構造含有成分 (A) と金属トリフラート (B) とを必須成分として含有する。

【0010】

重合性環状構造含有成分 (A)

本発明方法に使用される硬化性組成物における重合性環状構造含有成分 (A) は、1 分子中に少なくとも 2 個の重合性環状エーテル構造を有する化合物 (a-1) からなるか、又は該化合物 (a-1) と 1 分子中に 1 個の重合性環状構造を有する化合物 (a-2) との混合物である。

【0011】

上記化合物 (a-1) における重合性環状エーテル構造を有する化合物としては、1 分子中に少なくとも 2 個の重合性環状エーテル構造を有するオキシラン類、オキセタン類、オキソラン類、オキセパン類およびジオキシソラン類、トリオキサン類などの環状ホルマールなどを挙げることができる。

【0012】

また、上記化合物 (a-2) における重合性環状構造としては、1 分子中に 1 個の重合性環状構造を有する、オキシラン類、オキセタン類、オキソラン類、オキセパン類およびジオキシソラン類、トリオキサン類などの環状ホルマールなどの

環状エーテル類のほか、環状エステル類（ラクトン）、環状アミド類（ラクタム）および環状イミノエーテル類などを挙げることができる。

【0013】

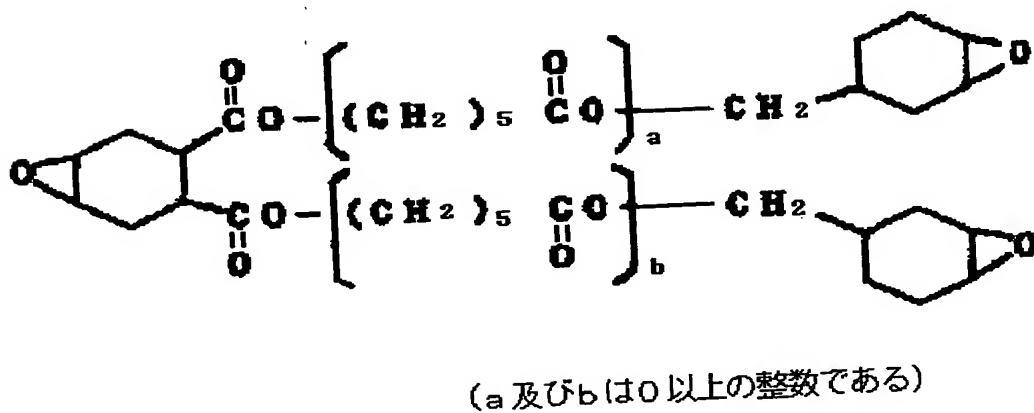
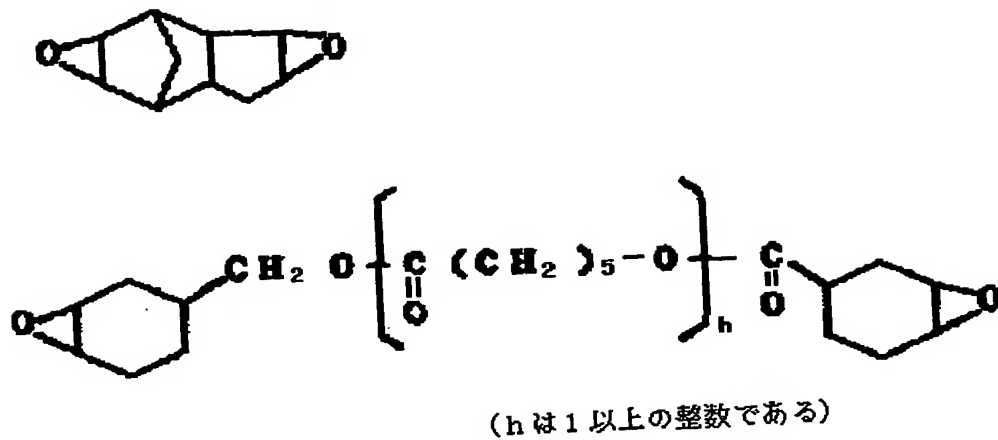
上記化合物（a-1）としては、環状エーテル構造当量が70～3,000、好ましくは80～1,500のものを好適に使用することができる。

【0014】

化合物（a-1）のうち、オキシラン類としては、例えば、ジシクロペンタジエンジオキサイド、（3,4-エポキシシクロヘキシル）メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（2,3-エポキシシクロペンチル）エーテル、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル）メチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アセタール、エチレングリコールのビス（3,4-エポキシシクロヘキシル）エーテル、エチレングリコールの3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸ジエステル、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ）シクロヘキサン-メタジオキサン、セロキサイド2080（ダイセル化学工業（株）製、商品名、2官能エポキシ樹脂）、エポリドGT300（ダイセル化学工業（株）製、商品名、3官能脂環式エポキシ樹脂）、エポリドGT400（ダイセル化学工業（株）製、商品名、4官能脂環式エポキシ樹脂）、セロキサイド3000（ダイセル化学工業（株）製、商品名、2官能エポキシ化合物）、EHPE（ダイセル化学工業（株）製、商品名、多官能エポキシ樹脂）、下記式

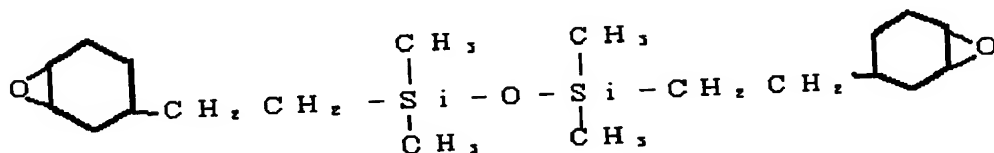
【0015】

【化1】



【0016】

【化2】



【0017】

で表される化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリ
コールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、
ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグ

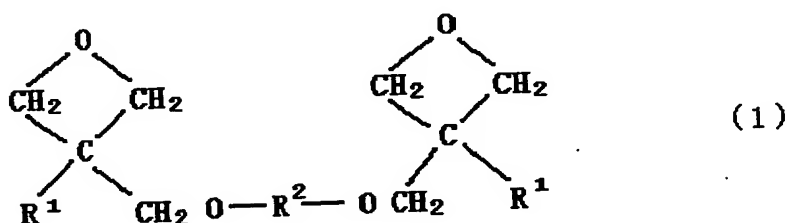
リシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンテポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、スピログリコールジグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、リモネンジオキサイド、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシフェノールノボラック樹脂などの2個以上のエポキシ基を含有する化合物；グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートのカプロラクトン変性物、3, 4-エポキシビニルシクロヘキサンなどのエポキシ基含有重合性不飽和モノマーの重合体、該エポキシ基含有重合性不飽和モノマーと他の共重合性モノマーとの共重合体などを挙げることができる。本発明において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味するものとする。

【0018】

化合物（a-1）のうち、オキセタン類としては、例えば、下記式（1）

【0019】

【化3】



【0020】

（上記式中、2個の R^1 は同一又は異なって前記と同じ意味を有し、 R^2 は

炭素原子数1～6のアルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、炭素原子数4～30のポリアルキレンオキシ基を表す)で示される化合物などを挙げることができる。

【0021】

化合物(a-1)のうち、オキシラン類とオキセタン類を両方とも有するものとして、3-エチル-3-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-グリシジルオキシメチルオキセタンなどを挙げることができる。

【0022】

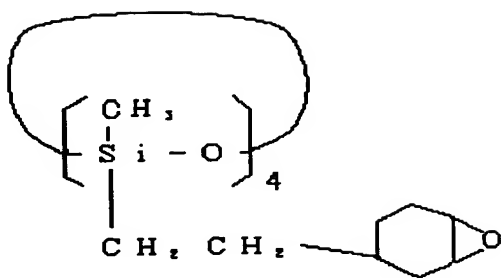
1分子中に1個の重合性環状構造を有する化合物(a-2)としては、重合性環状構造の当量が70～1,000、好ましくは80～500のものを好適に使用することができる。

【0023】

化合物(a-2)のうち、環状エーテル類としては、例えば、グリシドール、スチレンオキシド、アルキルモノエポキシド、フェニルグリシジルエーテル、アルキルモノグリシジルエーテル、カージュラE10(シェルケミカルズ社製、商品名)、グリデックスN10(エクソン社製、商品名)、アラルダイトPT910(チバガイギー社製、商品名)などのアルキルグリシジルエステル、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートのカプロラクトン変性物、3,4-エポキシビニルシクロヘキサン、シクロヘキセンオキサイド、 α -ピネンオキサイド、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルアルコール、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、下記式

【0024】

【化4】



【0025】

で表される化合物などのオキシラン類；3-エチル-3-メトキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-エトキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ブトキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ヘキシルオキシメチルオキシセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-アリルオキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシエチル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシ-3'-フェノキシプロピル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシ-3'-ブトキシプロピル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ブトキシエチル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ベンジルオキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(p-tert-ブチルベンジルオキシメチル)オキシセタン、3-エチル-3-メタクリロイルオキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-アクリロイルオキシメチルオキシセタンなどのオキシセタン類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのオキソラン類、オキセパンなどのオキセパン類、1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類および1,3,5-トリオキサンのトリオキサン類などを挙げるができる。

【0026】

環状エステル類（ラクトン）としては、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、エナントラクトン、3-メチル- β -プロピオラクトン、3-メチル- γ -ブチロラクトン、3-メチル- δ -バレロラクトン、3-メチル- ϵ -カプロラクトン、4-メチル- ϵ -カプ

ロラクトン、3, 3, 5-トリメチル-ε-カプロラクトンなどが挙げられる。

【0027】

環状アミド（ラクタム）としては、アゼチジノン、ピロリドンおよびε-カプロラクタムなどが挙げられる。

環状イミノエーテル類としてはオキサゾリン、オキサジンなどが挙げられる。

【0028】

これらの重合性環状構造を有する化合物は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0029】

重合性環状構造含有成分（A）における重合性環状構造当量（分子量／1分子中の重合性環状構造数）は、平均して100～1000、特に120～700の範囲内であり、重合性環状構造含有成分（A）において、前記化合物（a-1）と上記化合物（a-2）との配合割合は、両者の合計100重量部に基づいて、下記の範囲内にあることが硬化性の面から好適である。

化合物（a-1）：20～100重量部、好ましくは40～100重量部、

化合物（a-2）：0～80重量部、好ましくは0～60重量部。

【0030】

金属トリフレート（B）

本発明方法における硬化性組成物の（B）成分である金属トリフレートは、重合性環状構造含有成分（A）のカチオン重合触媒として働くものであり、トリフルオロメタンスルホン酸金属塩である。前述のように金属トリフレートをカチオン重合触媒として用いることにより重合性環状構造含有化合物を重合および三次元架橋せしめることが知られている。

【0031】

金属トリフレートは水に比較的安定なルイス酸として知られており、特に周期表3族や特定の金属は水に安定であることが知られている（小林修、J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 8287-8288など参照）。

【0032】

上記金属トリフレートの金属は、硬化性、着色、ポットライフなどの点から、

周期表3族の金属、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも1種のものが好適である。周期表3族の金属としては、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド系金属、アクチノイド系金属を挙げることができる。金属トリフラートの金属としては、なかでも亜鉛が好適である。

【0033】

上記硬化性組成物において、金属トリフレート（B）の配合量は、前記重合性環状構造含有成分（A）100重量部に基いて、0.01～2重量部、特に0.05～2重量部の範囲内にあることが好適である。0.01重量部より少ないと硬化性が不十分で、2重量部より多いと着色の点で不適である。

【0034】

本発明方法に用いられる硬化性組成物は、前記重合性環状構造含有成分（A）及び上記金属トリフレート（B）を必須成分として含有するものであり、さらに必要に応じて、有機溶剤、反応性希釈剤、顔料、紫外線吸収剤、塗面調整剤、酸化防止剤、流動性調整剤、ワックス等を含有することができる。

【0035】

本発明方法においては、上記硬化組成物を未硬化の熱硬化性着色層の上に塗装（ウェットオンウェット塗装）した後焼き付けを行い、着色層と上記硬化組成物の塗膜層を同時に硬化させる。

【0036】

具体的には、例えば、前記硬化組成物をクリアー層形成用塗料として用い、未硬化の熱硬化性着色層の上へ前記硬化組成物を塗装（ウェットオンウェット塗装）して焼き付ける2コート1ベーク塗装方法や、第1着色層、第2着色層及びクリアー層としてのものを順次塗装（ウェットオンウェット塗装）して同時に焼き付ける3コート1ベーク塗装方法などを挙げることができる。これらの方法は、一例を示しただけで、未硬化の熱硬化性着色層は、塗料、インキに限らず、未硬化（半硬化も包含する）の着色層の上に前記硬化組成物を塗布し加熱硬化する方法であれば、本発明法に包含される。例えば、着色層は水性塗料などにおいて一般的に行われているプレヒート工程によって、水、溶剤の除去や半硬化などを行っても、本発明方法の範疇を逸脱するものではない。また、未硬化の熱硬化性着色層

はそれ自身が単独で硬化しないものであってもよく、その上に塗布される層からの硬化剤の移行などによって硬化させるようにすることもできる。

【0037】

本発明方法で重要な点は、未硬化の熱硬化性着色層の上に、ウェットオンウェットにて、上記硬化性組成物を塗装するため、硬化性組成物は、下層である着色層に含有される溶媒など（水性塗料である場合には、水分や塩基性物質など）により様々な影響を受け、そのため、その上に塗装する硬化性組成物の架橋方法は限られており、特にイオン重合を利用する反応は触媒の失活により、硬化性が大幅に低下してしまい硬化が困難であった点を改善したことにある。本発明方法においては、金属トリフラートが水に対して比較的安定なことに着目して前記重合性環状構造含有成分（A）に適用することにより、カチオン重合がウェットオンウェット塗装においても達成されることを見出したものである。

【0038】

本発明方法において、硬化塗膜を形成する被塗物は特に問わないが、自動車車体、自動車部品、飲料缶、家電部品、金属シートなどの部材に用いるのが好適である。

【0039】

本発明方法において、着色層の上に塗装される硬化組成物は、例えば、ロールコート塗装、スプレー塗装などの方法によって塗装することができる。硬化性組成物を塗装する場合の乾燥塗膜厚は、良好な塗膜外観、硬化性などが得られる範囲内において適宜選択すればよいが、通常、乾燥塗膜厚として約2～80 μm となる範囲であり、缶の塗装に用いる場合には、通常、約2～20 μm 、自動車車体の塗装に用いる場合には、通常、約15～80 μm の範囲内が好ましい。塗装後の着色層及び硬化性組成物層の焼付温度は50～220℃の範囲が望ましい。

【0040】

【実施例】

1. 硬化性組成物の調製

合成例1 オキシラン含有アクリル樹脂混合溶液（a-1）の合成

攪拌器、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置

に、セロキサイド2021P（ダイセル化学工業（株）製、商品名、2官能エポキシ化合物、エポキシ当量約130）を650部仕込み、反応容器内の窒素置換を行ない、加熱して165℃に保持した。この中に、スチレン50部、*n*-ブチルアクリレート150部、2-エチルヘキシルアクリレート75部、2-ヒドロキシエチルアクリレート75部、グリシジルメタクリレート150部及び2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)50部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、30分間熟成し、さらに2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)2.5部、セロキサイド2021P25部の混合物を1時間かけて滴下し、その後30分熟成することにより、不揮発分100%、ガードナー粘度(20℃)X⁺の、アクリル樹脂とセロキサイド2021Pとの混合溶液(a-1)を得た。得られた混合溶液(a-1)中のアクリル樹脂は水酸基価72mg KOH/g、数平均分子量1510、重量平均分子量2330であった。

【0041】

合成例2 オキセタン含有アクリル樹脂混合溶液(a-2)の合成

攪拌器、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、セロキサイド2021Pを650部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行ない、加熱して165℃に保持した。この中に、スチレン50部、*n*-ブチルアクリレート150部、2-エチルヘキシルアクリレート75部、2-ヒドロキシエチルアクリレート75部、3-エチル-3-メタクリロイルオキシメチルオキセタン150部及び2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)50部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、30分間熟成し、さらに2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)2.5部、セロキサイド2021P25部の混合物を1時間かけて滴下し、その後30分熟成することにより、不揮発分100%、ガードナー粘度(20℃)Yの、アクリル樹脂とセロキサイド2021Pとの混合溶液(a-2)を得た。得られた混合溶液(a-2)中のアクリル樹脂は水酸基価72mg KOH/g、数平均分子量1440、重量平均分子量2190であった。

【0042】

合成例3 水酸基含有化合物(反応性希釈剤)(a-3)の合成

攪拌器、冷却器、温度制御器、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、ジメチロールブタン酸296部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行ない、120℃に加熱した。この中に、「カージュラE10」（シェルケミカルズ社製、商品名）490部を2時間かけて滴下し、120℃を保持して、酸価が9以下になった時点で冷却し反応を終了させた。得られた（a-3）成分は、固形分含有率約98%、ガードナー粘度（20℃）Z₆Z₇であり、固形分は水酸基価428mg KOH/g、数平均分子量600、重量平均分子量610であった。

【0043】

硬化性組成物の調製

調製例1

セロキサイド2021P 300部、亜鉛トリフレート3部、プロピレングリコールモノメチルエーテル3部を混合して硬化性組成物（A-1）を調製した。

【0044】

調製例2～17

後記表1に示す組成とする以外、調製例1と同様にして硬化性組成物（A-2）～（A-14）および（B-1）～（B-3）を調製した。調製例15～17で得た硬化性組成物（B-1）～（B-3）は比較用である。

【0045】

表1において、下記の記号は次ぎの意味を有する。

Zn(OTf)₂：亜鉛トリフレート

Mg(OTf)₂：マグネシウムトリフレート

Yb(OTf)₃：イッテルビウムトリフレート

Gd(OTf)₃：ガドリニウムトリフレート

Li(OTf)：リチウムトリフレート

Ag(OTf)₂：銀トリフレート

50%CI-2639：スルホニウム塩系カチオン重合開始剤溶液（日本曹達（株）社製、有効成分50%）

硬化性組成物の硬化性

上記各調製例で得た硬化性組成物の硬化性を以下のようにして調べた。

硬化性組成物をブリキ板上にアプリケーターを用いて約45 μ mになるように塗布し、100℃、120℃及び140℃の各温度で30分間加熱乾燥させ、24時間放置した後、塗膜硬度をヌープ硬度計で測定した。その後、塗膜を単離して、塗膜をアセトン中にて、還流下で6時間抽出を行い、抽出前後の塗膜重量から次式に従ってゲル分率(%)を求めた。

$$\text{ゲル分率}(\%) = (\text{抽出後の塗膜重量} / \text{抽出前の塗膜重量}) \times 100$$

結果は下記表1に示す。

【0046】

【表1】

表1

調製例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硬化性組成物名称	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
セロキサート2021P	300	300	300	300	300	250	250	250	250
アクリル樹脂溶液a-1									
アクリル樹脂溶液a-2									
カージュラE-10									
3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキサタン									
ε-カプロラク톤									
Zn(OTf) ₂	3	1.5				3			
Mg(OTf) ₂			3				3		
Yb(OTf) ₂				3				3	
Gd(OTf) ₂					3				3
LiOTf									
AgOTf									
50%Cl-2639									
化合物 a-3						50	50	50	50
フッヒレシクリオールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ゲル分率	100℃焼付	100	100	100	100	93	90	94	93
	120℃焼付	99	100	100	99	100	95	93	95
	140℃焼付	98	98	99	99	99	96	93	96
ヌープ 硬度	100℃焼付	35	35	30	36	33	25	22	25
	120℃焼付	36	35	34	34	36	30	28	28
	140℃焼付	35	36	35	35	36	30	29	29

【0047】

【表 2】

表 1 (続き)

調製例 No.	10	11	12	13	14	15	16	17
硬化性組成物名称	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	B-1	B-2	B-3
セロキサート2021P			240	240		300	300	300
合成例1で得た混合溶液(a-1)	300							
合成例2で得た混合溶液(a-2)		300						
カーブユールE-10			60					
3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキサタン				60				
ε-カプロラク톤					60			
Zn(OTf) ₂	3	3	1.5	1.5	1.5			
Mg(OTf) ₂								
Yb(OTf) ₂								
Gd(OTf) ₂								
LiOTf						3		
AgOTf							3	
50%Cl-2639								6
化合物a-3								
フトリエンクリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3	
ゲル分率	100°C焼付	95	96	100	100	99	0	100
	120°C焼付	98	99	99	100	99	0	100
	140°C焼付	99	100	97	99	99	0	99
ヌーブ 硬度	100°C焼付	18	20	16	17	10	-	35
	120°C焼付	20	22	18	17	12	-	35
	140°C焼付	21	23	19	18	12	-	36

【 0 0 4 8 】

2. 水性着色ベースコート用塗料組成物の調製

合成例 4 (c-1) アクリル樹脂水分散液の合成

反応容器内に脱イオン水140部、「Newcol 707SF」(日本乳化剤(株)製、商品名、界面活性剤、固形分30%)2.5部及び80部の下記単量体混合物(1)を加え、窒素気流中で攪拌混合し、60℃で3%過硫酸アンモニウム4部及び脱イオン水42部からなる単量体乳化物を4時間かけて定量ポンプを用いて反応容器に加えた。添加終了後1時間熟成を行なった。

単量体混合物(1)

メチルメタクリレート	55部、
スチレン	10部、
n-ブチルアクリレート	9部、

2-ヒドロキシエチルアクリレート

5 部、

メタクリル酸

1 部。

【0049】

次に、上記反応容器内を80℃に保持し、この中に20.5部の下記単量体混合物(2)と3%過硫酸アンモニウム4部を同時に1.5時間かけて反応容器に並列滴下した。添加終了後1時間熟成し、30℃で200メッシュのナイロンクロスで濾過した。このものにさらに脱イオン水を加えN,N-ジメチルアミノエタノールにてpH7.5に調整し、平均粒子径0.1 μ m、Tg(ガラス転移温度)46℃、不揮発分20%のアクリル樹脂水分散液(c-1)を得た。

単量体混合物(2)

メチルメタクリレート

5 部、

n-ブチルアクリレート

7 部、

2-エチルヘキシルアクリレート

5 部、

メタクリル酸

3 部、

「Newcol 707SF」

0.5 部。

【0050】

合成例5 (c-2) アクリル樹脂水溶液の合成

反応容器にエチレングリコールモノブチルエーテル60部及びイソブチルアルコール15部を加えて窒素気流中で115℃に加温した。115℃に達してから、n-ブチルアクリレート26部、メチルメタクリレート47部、スチレン10部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、アクリル酸6部及びアソビスイソブチロニトリル1部とエチレングリコールモノブチルエーテル5部の混合物を1時間にわたって加え、30分間熟成後50℃で200メッシュのナイロンクロスで濾過して粘度 Z_4 (ガードナー泡粘度計)、不揮発分55%の反応生成物溶液を得た。反応生成物(固形分)は、酸価47mg KOH/g、Tg40℃を有していた。反応生成物溶液をジメチルアミノエタノールで当量中和し、さらに脱イオン水を加えることによって、不揮発分50%のアクリル樹脂水溶液(c-2)を得た。

【0051】

上記不揮発分20%のアクリル樹脂水分散液(c-1)275部、上記不揮発分50%アクリル樹脂水溶液(c-2)40部、「サイメル350」(三井東圧化学社製、商品名、メラミン樹脂)25部、「アルミペーストAW-500B」(旭化成メタルズ社製、商品名、メタリック顔料)20部、エチレングリコールモノブチルエーテル20部及び脱イオン水253部を混合し、「チクゾールK-130B」(共栄社油脂化学工業社製、商品名、増粘剤)を添加して、B型粘度計(ローター回転数6rpm)で3000mPa・s(ミリパスカル・秒)になるように粘度を調整して不揮発分約19%の水溶性着色ベースコート用塗料組成物(C-1)を得た。

【0052】

実施例1~14及び比較例1~3

リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ0.8mmのダル鋼板上にエポキシ系カチオン電着塗料を乾燥膜厚約20 μ mとなるように電着塗装し、170℃で20分間焼き付けた後、#400のサンドペーパーで研ぎ、石油ベンジンで拭いて脱脂し、次いで自動車用中塗りサーフェーサーを乾燥膜厚が約25 μ mになるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間焼き付けた後、#400のサンドペーパーで水研ぎし、水切り乾燥し、次いで石油ベンジンで拭いて脱脂し試験用の素材とした。

【0053】

次いで、この素材上に前記調製例で得た水性着色ベースコート用塗料組成物(C-1)を膜厚20 μ mになるように塗装し、80℃で5分間乾燥後、その塗面に粘度調整した(粘度30秒/フォードカップ#4/20℃)上記各硬化性組成物を硬化塗膜で40 μ mになるように塗装し、140℃で30分間加熱し両塗膜を硬化せしめた。

【0054】

こうして得られた試験塗板の仕上がり性、塗膜の着色、塗膜硬度を下記基準により評価した。

【0055】

仕上がり性：目視にて下記基準により判定した。

は平滑性、ツヤ、鮮映性が良好で異常が認められない、

は平滑性、ツヤ、鮮映性のいずれかがやや劣る、

×は平滑性、ツヤ、鮮映性のいずれかが顕著に劣る。

【 0 0 5 6 】

塗膜の着色：塗膜の着色程度を目視にて評価した。表において、無は、着色が認められず良好であることを表し、褐色は褐色に着色し不良であることを示す。

【 0 0 5 7 】

塗膜硬度：試験塗板の塗装面のヌーブ硬度（20℃）を測定した。

【 0 0 5 8 】

【表 3】

表2

例 No.	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硬化性組成物名称	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
仕上がり性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
着色	無	無	無	無	無	無	無	無	無
ヌーブ硬度	25	25	26	24	26	20	19	18	19

【 0 0 5 9 】

【表 4】

表2(続き)

例 No.	実施例					比較例		
	10	11	12	13	14	1	2	3
硬化性組成物名称	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	B-1	B-2	B-3
仕上がり性	○	○	○	○	○	未硬化	○	未硬化
着色	無	無	無	無	無	無	褐色	無
ヌーブ硬度	10	14	9	7	5	-	26	-

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

実施例からわかるように、本発明の硬化塗膜形成法によればウェットオンウェット塗装においても、焼付け時の着色がなく、硬度、仕上がり性などの特性の良好な塗膜が得られ、工程短縮、意匠性の付与の面で非常に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ウエットオンウエット塗装工程において、比較的低い硬化温度で硬化性に優れ、硬度や仕上がり性に優れた硬化塗膜を形成できる方法を提供する。

【解決手段】 (A) 1分子中に少なくとも2個の重合性環状エーテル構造を有する化合物(a-1)及び必要に応じて、1分子中に1個の重合性環状構造を有する化合物(a-2)からなる重合性環状構造含有成分100重量部に基づいて、(B)金属トリフラート0.01~2重量部を含有し、かつ該重合性環状構造含有成分(A)は、重合性環状構造当量(分子量/1分子中の重合性環状構造数)が平均して100~1000の範囲内にある硬化性組成物を、未硬化の熱硬化性着色層の上に塗装した後焼き付けることを特徴とする硬化塗膜の形成法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-031763	
受付番号	50100175079	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0095
作成日	平成13年 2月 9日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 2月 8日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001409]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市神崎町33番1号
氏 名	関西ペイント株式会社